

**Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute  
in Dorpat.**

Mitgetheilt von

Professor Dr. Dragendorff \*).

**Beiträge zur Kenntniss des Cantharidins.**

Durch bereits früher mitgetheilte Untersuchungen war ich zu der Annahme veranlasst worden, dass das Cantharidin mit Basen Salze zu liefern im Stande sei. Einige Versuche, die ich etwa vor anderthalb Jahren unternahm, um für diese Annahme weitere Stützpunkte zu erlangen, stellten die bezeichnete Annahme ausser Zweifel. Es gelang mir zunächst ein Natronsalz darzustellen, in dem das Verhältniss zwischen Cantharidin (Atomgewicht 98) und Basis (Atomgewicht 62) wie 2:1 war, welches demnach als neutrales Salz gelten konnte; und es gelang mir ferner, darüber Gewissheit zu erlangen, dass durch längeres Zusammenwirken von Cantharidin, Magnesia und Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren ebenfalls ein Magnesiumsalz entstehe, in dem ein gleiches Verhältniss zwischen Cantharidin und Basis beobachtet wurde. In beiden Salzen fand sich ausserdem Wasser, welches selbst bei längerem Erhitzen auf 110° C. nicht fortgeschafft werden konnte. In Folge dieser Erfahrungen veranlasste ich Herrn Magister E. Masing, sich etwas eingehender mit der Darstellung und Untersuchung der Salze des Cantharidins zu beschäftigen. Ich theile die Resultate der von Herrn Masing bereitwillig übernommenen Arbeit mit, nachdem derselbe sie ausführlicher in seiner Magisterdissertation\*\*) beschrieben und vertheidigt hat.

Ausser den schon genannten Salzen war es möglich, Verbindungen aus Cantharidin mit dem Kalium, Lithium,

---

\*) Vom Hrn. Verfasser als Separatabdruck (aus der Pharmac. Zeitschrift für Russland, 1867, 3. Heft) mitgetheilt. D. Red.

\*\*) „Die Verbindungen des Cantharidins mit anorganischen Basen.“ Dorpat 1866.

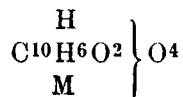
Ammonium, Calcium, Strontium, Baryum, Zink, Cadmium, Beryllium, Aluminium, Nickel, Kobalt, Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber, Palladium, Zinn und Wismuth herzustellen. Viele derselben sind krystallinisch; einzelne gestatteten Messungen, die unter Leitung von Professor Grewingk angestellt wurden. Die Salze des Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium, Magnesium und Zink sind in Wasser leichter löslich, die übrigen sehr schwer löslich; die im Wasser löslichen Salze wirken blasenziehend, namentlich, wenn sie in solcher wässerigen Solution applicirt werden. Die in Wasser löslichen Salze reagiren alkalisch. In den meisten dieser Salze fand sich das Atomverhältniss zwischen Cantharidin und Basis wie 2:1, in allen war auch nachweisbar, dass Wasser gebunden worden. Sämmtlich konnten sie durch Salz- oder Salpetersäure wieder zerlegt werden, indem allmählig alles Cantharidin wieder als solches abgeschieden wurde. Der Wassergehalt, den man für die einzelnen Salze berechnen kann, beträgt in vielen Fällen mehr als 1 Molecul  $H^2O^{2*}$ ) in einzelnen Fällen ist er bedeutend höher, in wenigen niedriger. Bei einigen Verbindungen, von denen mehrmals neue Proben der Analyse unterworfen wurden, fanden sich Differenzen im Wassergehalte, trotzdem allemal die betreffenden Proben bei  $110^0$  C. getrocknet waren. Wenn man annehmen möchte, dass jedenfalls in den meisten Salzen sogenanntes Hydratwasser vorhanden, so muss man doch zugestehen, dass hier ein Fall vorhanden, indem die Frage: was Hydrat-, was Krystallwasser, schwer zu entscheiden ist. Die Untersuchung war ausserdem dadurch erschwert, dass ich bei dem sehr hohen Preise, zu dem das Cantharidin bezogen werden kann, nur geringe Mengen desselben diesen Untersuchungen opfern konnte, und deshalb auch zur Darstellung und Analyse der einzelnen Verbindungen, wenn auch das bei den Analysen ab-

---

\*)  $H = 1$   
 $O = 8$   
 $C = 6$

geschiedene Cantharidin immer wieder aufs Neue in Arbeit genommen wurde, nur kleine Mengen des Materials verwendet werden konnten. Letzteres mag auch zur Erklärung dafür dienen, wenn vorläufig nur von einzelnen der dargestellten Verbindungen Elementaranalysen angestellt worden. Für einzelne der Verbindungen des Cantharidins muss ich mir eine später eventuelle Berichtigung der gefundenen Zahlenresultate vorbehalten. Es kommt mir zunächst nur darauf an, den Beweis zu liefern, dass das Cantharidin gut charakterisirte Salze zu geben im Stande ist und dieser Beweis ist, glaube ich, gelungen.

Die Entstehung der Salze des Cantharidins hatte ich mir a priori so vorgestellt, dass das Cantharidin =  $C^{10}H^6O^4$  unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser =  $H^2O^2$  zu einem Säurehydrat, dem ich den Namen Cantharidinsäure zugebracht habe, werde, welches dann durch Austausch von H gegen Metalle und Radicale Salze bilde. Auch diesen Augenblick habe ich keine Ursache, diese Meinung zu ändern. Wenn ich weiter die meisten Salze so zusammengesetzt dachte, dass sie auf den Typus



oder auf dessen Multipla zurückgeführt werden können, so ist es zwar nicht durchgehends gelungen, diese Annahme als unumstösslich festzustellen, aber dieselbe scheint mir auch durchaus noch nicht widerlegt zu sein. Ich hoffe in nicht zu langer Zeit über so viel Material verfügen zu können, um durch Untersuchung der Ester der vermeintlichen Cantharidinsäure diese Frage ihrem Abschluss näher zu führen.

Wäre die von mir aufgestellte Hypothese richtig, so müsste man das Cantharidin selbst als ein dem Lactid analoges Anhydrid auffassen, die Cantharidinsäure als eine den Lactilsäuren analoge Substanz, deren nächste einato-

mig einbasische Verwandte in der Angelicasäure gesucht werden könnte. Möglich, dass es gelingen könnte, zu einer Methode der künstlichen Darstellung des Cantharidins zu gelangen, bei der die letztgenannte Säure den Ausgangspunct bildet. Vielleicht auch, dass es dann gelingen dürfte, als wirksamen Bestandtheil des Crotonöles einen dem Cantharidin oder der vermeintlichen Cantharidinsäure nahe verwandten, vielleicht dem einen oder der anderen homologen Stoff zu erkennen.

Obiger Hypothese entgegen steht in gewissem Grade die gemachte Erfahrung, dass die salzartigen Verbindungen mit stärkeren Säuren behandelt, nicht, wie man nach der Analogie der Milchsäure erwarten dürfte, Cantharidinsäure, sondern Cantharidin als Zersetzungsproduct liefern. Allerdings entsteht mitunter bei Zerlegung einer solchen salzartigen Verbindung nicht sogleich ein Niederschlag, sondern es bedarf einer mehrstündigen Digestion bei etwa 40—50° um die Abscheidung zu vollenden. Immerhin hat aber, selbst vorausgesetzt, dass die Annahme, es werde hier zunächst lösliche Cantharidinsäure abgeschieden, die allmähig zu Wasser und Anhydrid zerfalle, die Säure eine weit geringere Beständigkeit als die Milchsäure. Das Verhalten der hypothetischen Cantharidinsäure würde demjenigen der Kohlensäure analog sein. Dass in der That das Endproduct der Einwirkung von Säuren Cantharidin(anhydrid) ist, wurde durch einen besonderen Versuch bestätigt. Das Kaliumsalz wurde mit Salzsäure zersetzt, der Niederschlag nach 24 stündiger Digestion abfiltrirt, unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet, bis er das constante Gewicht 0,2375 Gr. besass. Er verlor nach längerer Einwirkung einer Temperatur von 90°C. 0,0009 Gr., beim Erwärmen auf 100° nahm sein Gewicht um 0,0016 Gr. ab, bei 110° — 0,0022 Gr., bei 120° — 0,0013 Gr., bei 130° — blieb es unverändert. Es hatte der Niederschlag im Ganzen 0,0060 Gr., = 2,54 %, d. h. etwa einfüntel Mol. Wasser abgegeben. Die später

angestellte Elementaranalyse\*) des bei 130° getrockneten Niederschlages gab 0,5140 Gr. Kohlensäure, 0,1384 Gr. Wasser d. h.

C = 0,14018 Gr. oder 60,5529 Proc.

H = 0,01538 „ „ 6,6436 „

O = 0,07594 „ „ 32,8035 „

Regnault, so wie Lavini und Sobrero, von denen Analysen des Cantharidins mitgetheilt worden sind, fanden

	Regnault	Lavini u. Sobrero
C	61,22 — 60,36	61,17
H	6,12 — 6,22	6,30
O	32,66 — 33,42	32,53.

Auch die Krystallform des abgeschiedenen Cantharidins stimmt mit der aus spanischen Fliegen durch Lösungsmittel ausgezogenen, dagegen variiren die beiden Substanzen insofern etwas, als sich das aus salzartigen Verbindungen abgeschiedene Cantharidin leichter in verdünnter Kali- und Natronlauge löst, als das aus den spanischen Fliegen direct gewonnene und dass das Erstere bereits bei niedriger Temperatur (fast genau 130° C.) sich zu verflüchtigen beginnt. Jedenfalls lassen sich indessen diese letzteren Differenzen auf verschiedene Dichtigkeitszustände zurückführen.

#### *Beschreibung der einzelnen Salze.*

Das Kaliumsalz wurde dargestellt durch längeres Erhitzen von 1 Gr. Canthardin mit 0,5735 Gr. reinem Kalihydrat und 80 C.C. Wasser im Dampfbade. Es dauerte mehrere Stunden, bis das Cantharidin völlig gelöst war; das in dieser Zeit verdunstete Wasser wurde von Zeit zu Zeit ersetzt. Ein zweiter Versuch, bei dem die Menge des Kalihydrates vermehrt und der Ueberschuss desselben aus dem trocknen Salzurückstande durch Auswaschen mit starkem Alkohol entfernt wurde, gab kein so befriedigendes Resultat, da sich leicht etwas kohlen-

---

\*) Diese und alle folgenden Elementaranalysen wurden mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

saures Kali bildet, welches durch Alkohol schwierig und nur mit Verlust fortgeschafft werden kann (das neu entstandene Kaliumsalz ist selbst in Alkohol etwas löslich). Aus diesem Grunde wurde in Zukunft stets die hier vorliegende Verbindung durch Lösen von Cantharidin in der gerade ausreichenden Menge Kalihydrat und Wasser dargestellt.

Die wässrige Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Wasserbade das Kaliumsalz als weissen strahlig krystallinischen, etwas perlmutterglänzenden Salzurückstand, bei dem eine genaue Bestimmung der Krystallformen nicht thunlich war. Das Salz ist nicht hygroskopisch; 100 Theile Wasser von 15—20° nehmen davon 4,13 Theile auf, 100 Theile siedenden Wassers — 8,87 Theile, 100 Theile Alkohol von 0,820 spec. Gew. lösen bei 15—20° C. 0,03 Theile, ebensoviel siedender Alkohol von derselben Stärke 0,92 Theile. Aether, Chloroform lösen nur sehr geringe Mengen. Reaction der Lösung alkalisch. 0,00034 Gr. des Salzes in der hundertfachen Menge Wasser gelöst, mittelst eines Leinwandläppchens von 1 Quad.-Cm. auf die Haut gelegt, wirkte sehr stark blasenziehend; 0,00017 Gr. in 200facher Verdünnung wirkten auf gleich grosser Fläche etwa gewöhnlichem Spanischfliegenpflaster gleich; 0,00011 Gr. in 300facher Verdünnung auf eine gleich grosse Fläche applicirt, zog noch kleine Blasen; 0,00008 Gr. in 400facher Verdünnung bewirkte unter ähnlichen Umständen starke Hautröthung und kleine Papeln, doch keine eigentlichen Blasen; 0,00006 Gr. in 500facher Verdünnung schwache Hautröthung. Ich glaube, dass man von diesem Salze hie und da Gebrauch machen könnte, wo man an Stellen, an denen ein Spanischfliegenpflaster schlecht zu befestigen ist, eine Blase oder Hautröthung hervorrufen will, oder wenn man einmal eine genau bekannte Quantität Cantharidins wirken lassen wollte \*).

---

\*) Da frühere Untersuchungen (vergl. meinen zweiten Aufsatz)

Analyse I. 0,5 Gr. der Kaliumverbindung mit Salzsäure zersetzt, gaben Cantharidin 0,3085 Gr. (61,70 Procent); Chlorkalium 0,2505 Gr., also Kali 0,1583 (31,66 Procent); Wasser 0,0332 Gr. (6,64 Procent).

Die Formel  $\text{C}^{10}\overset{\text{H}}{\underset{\text{K}}{\text{H}^6\text{O}^2}} \left. \vphantom{\text{C}^{10}\overset{\text{H}}{\underset{\text{K}}{\text{H}^6\text{O}^2}}} \right\} \text{O}^4$  verlangt 63,55 Procent Cantharidin; 30,61 Proc. Kali; 5,84 Proc. Wasser.

Analyse II. 0,4 Gr. gaben Cantharidin 0,2398 Gr. (59,95 Proc.); Kaliumplatinchlorid 0,6114 Gr. = Kali 0,1179 Gr. (29,47 Proc.), Wasser 0,0423 Gr. (10,58 Procent).

Die Formel  $\text{C}^{10}\overset{\text{H}}{\underset{\text{K}}{\text{H}^6\text{O}^2}} \left. \vphantom{\text{C}^{10}\overset{\text{H}}{\underset{\text{K}}{\text{H}^6\text{O}^2}}} \right\} \text{O}^4 + \text{HO}$  verlangt 60,05 Procent

Cantharidin, 28,92 Proc. Kali, 11,03 Proc. Wasser.

Analyse III. 0,5680 Gr. gaben Cantharidin 0,3500 Gr. (61,61 Proc.) Kaliumplatinchlorid 0,8972 Gr. = 0,1731 Gr. Kali (30,49 Proc.) 0,0449 Gr. Wasser (7,90 Proc.).

Die Annahme von der Existenz eines basischen Salzes ist zwar dadurch nicht völlig widerlegt, dass, wie oben

---

die Kaliumverbindung als geneigt zur Diffusion erwiesen hatten, so wurde der Versuch gemacht, mit Hülfe derselben das Cantharidin aus den spanischen Fliegen abzuscheiden. Gepulverte spanische Fliegen (5 Pfd.) wurden mit (20 Pfd.) Wasser und (34 Drachmen) Kalihydrat eine Stunde lang gekocht, die breiförmige Masse auf mehreren grossen Dialysatoren vertheilt, bei 30° C. 6 Tage lang der Dialyse unterworfen in der Weise, dass die äussere Flüssigkeit alle 12 Stunden durch reines Wasser ersetzt wurde. Die so gewonnenen Diffusate wurden auf  $\frac{1}{10}$  Volum eingedampft, mit Chlorcalcium versetzt, so lang dasselbe einen Niederschlag gab, letzterer (unreines cantharidinsäures Calcium) nach einiger Zeit abfiltrirt, mit Schwefelsäure und Aether unter häufigem Schütteln macerirt und die ätherische Lösung des Cantharidins verdunstet. Das Filtrat vom Calciumniederschlage wurde weiter eingedampft und ebenfalls mit Schwefelsäure und Aether behandelt. Die verschiedenen Aetherlösungen verdunstet, hinterliessen in Summa nur 0,3006 Gr. Cantharidin, d. h. eine Menge, die viel zu gering, um diesen Weg für die praktische Gewinnung des Körpers geeignet erscheinen zu lassen.

gesagt, beim Eindampfen von Cantharidin mit überschüssiger Kalilauge ein Rückstand erlangt wird, den Alkohol in Kalihydrat und das neutrale Kaliumsalz zerlegt, jedenfalls aber ist kein Grund vorhanden zu der Vermuthung, dass besondere Neigung bestehe, eine basische Kaliumverbindung zu bilden.

Ebenso konnte die Existenz eines sauren Kaliumsalzes nicht dargethan werden. 0,3 Gr. des neutralen Salzes wurden in 10 C.C. Wasser gelöst, die Lösung mit 0,2 Gr. Cantharidin in eine Glasröhre eingeschmolzen, das Gemisch 3 Tage hindurch bei 100° erwärmt. Das Cantharidin war völlig ungelöst geblieben, abfiltrirt betrug sein Gewicht 0,1973 Gr. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten wieder 0,3 Gr. Rückstand.

Das Natriumsalz wurde analog der Kaliumverbindung dargestellt. Es war der letzteren ähnlich, undeutlich krystallinisch, nicht hygroskopisch. 100 Theile Wasser von 15—20° C. nahmen 4,01 Theile, ebensoviel siedend heisses Wasser 6,92 Theile des Salzes auf. In Alkohol ist es schwer, in Aether und Chloroform nicht löslich. Reaction alkalisch. Ein Quantum des Salzes wurde unter der Glocke der Luftpumpe ausgetrocknet, bis sein Gewicht constant 0,3645 Gr. blieb. Dasselbe Quantum verlor später auf 100° erwärmt 0,0037 Gr., bei 110° weitere 0,0026 Gr., in Summa 0,0063. Es muss demnach angenommen werden, dass die geringe Menge abgegebener Feuchtigkeit nur mechanisch anhängend gewesen.

Analyse. 0,2785 Gr. gaben mit Salzsäure zersetzt 0,1790 Gramm Cantharidin (64,27 Proc.); 0,1279 Gr. Chlornatrium = 0,0681 Gr. Natron (24,45 Proc.); 0,0314 Gr. Wasser (11,27 Proc.).

Die Formel  $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^2 \\ \text{Na} \end{array} \right\} \text{O}^4 + \text{HO}$  verlangt 66,66 Procent

Cantharidin; 21,09 Natron; 12,24 Proc. Wasser.

Das Lithiumsalz wurde den beiden vorigen analog dargestellt, glich ihnen auch an Ansehen. 100 Theile



Wasser von 15—20° lösen davon 3,8 Theile, ebensoviel siedendes Wasser 5,96 Theile. Die Reaction ist alkalisch.

Analyse I. 0,4 Gr. gaben 0,3280 Cantharidin (82,00 Procent); 0,1490 Chlorlithium = 0,0526 Gr. Lithion (13,15 Proc.); Wasser 0,0194 Gr. (4,85 Proc.).

Analyse II. 0,4 Gr. gaben 0,3270 Gr. Cantharidin (81,75 Procent), 0,1445 Gr. Chlorlithium = 0,0510 Gr. Lithion (12,75 Proc.); 0,022 Wasser (5,5 Proc.).

Die Formel  $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^2 \\ \text{Li} \end{array} \right\} \text{O}^4$  verlangt 80,31 Proc. Cantharidin; 12,31 Proc. Lithion; 7,38 Proc. Wasser.

Das Ammoniumsalz ist äusserst unbeständig, dasselbe lässt sich in wässriger Lösung darstellen durch Zersetzung äquivalenter Mengen von der Baryumverbindung und Ammoniumsulfat oder durch Lösen von Cantharidin in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit bei einer Temperatur nicht über 40—50° C. So wie ein Theil des Cantharidins gelöst ist, muss man die Schale mit der Flüssigkeit unter die Glocke der Luftpumpe bringen und hier so lange verweilen lassen, bis alles freie Ammoniak abgedunstet ist. Man filtrirt von überschüssigem Cantharidin ab und erhält eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, die bei der Einwirkung von Salzsäure einen Niederschlag von Cantharidin giebt, indem zugleich Chlorammonium entsteht. Das relative Verhältniss zwischen Cantharidin und Ammoniumoxyd wurde wie 0,1100:0,0379 (0,3254 Ammoniumplatinchlorid) gefunden. Der Rechnung nach müssten, wenn die Verbindung auf  $\frac{1}{2}$  Mol. Ammoniumoxyd ein Mol. Cantharidin enthielte, aus 0,1479 Theilen der wasserfreien Verbindung 0,1169 Theile Cantharidin und 0,0310 Ammoniumoxyd erhalten werden, was befriedigend mit dem Resultat der Analyse stimmt.

Wird die wässrige Lösung des auf die eine oder die andere Weise dargestellten Ammoniumsalzes eine Zeit lang im Wasserbade auf 100° erwärmt, so wird, selbst

wenn kein freies Ammoniak vorhanden, das Ammoniumsalz zersetzt. Die so behandelt gewesene Flüssigkeit giebt dann mit Salzsäure auch nach tagelangem Stehen keinen Niederschlag von Cantharidin mehr, wird sie mit Salzsäure und Platinchlorid zur Trockne verdunstet, so bleibt ein Rückstand, aus welchem Alkohol alles zugesetzte Platinchlorid fortnimmt, indem zugleich eine weisse krystallinische, in Alkohol ziemlich schwierig, aber auch in Wasser etwas lösliche Masse hinterbleibt. Dieselbe krystallinische Substanz hinterbleibt auch, wenn man ohne weiteren Zusatz eine Lösung von Cantharidin in Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Diese Erfahrungen stehen mit den Angaben Thierry's sowohl als Procter's im Widerspruch. Der Erstere erklärt Cantharidin für unlöslich in Ammoniak, der Letztere giebt zwar die Löslichkeit zu, behauptet aber, dass die Lösung beim Verdunsten unverändertes Cantharidin abscheide. Vom Cantharidin ist der Rückstand schon durch seine Löslichkeit in Wasser verschieden, ausserdem ist er stickstoffhaltig.

Analyse. 0,25 Gr. dieser Substanz mit Natronkalk geglüht gaben 0,2495 Gr. Ammoniumplatinchlorid = 0,01563 Gr. Stickstoff = 6,25 Proc.

0,25 Gr. ebenso behandelt gaben 0,2528 Gr. Ammoniumplatinchlorid = 0,01584 Gr. Stickstoff = 6,33 Proc.

0,25 Gr. mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben 0,5325 Gr. Kohlensäure und 0,1310 Grm. Wasser.

0,25 Gr. ebenso behandelt 0,5350 Gr. Kohlensäure und 0,1674 Gr. Wasser.

0,25 Gr. ebenso behandelt 0,5207 Gr. Kohlensäure und 0,1649 Gr. Wasser \*) d. h.

---

\*) Das zu den einzelnen Verbrennungen benutzte Quantum stammt von verschiedenen Darstellungen her.

1) C = 0,1452 Gr. od. 58,08%<sub>0</sub>. 2) C = 0,1459 Gr. od. 58,36%<sub>0</sub>.

H = 0,0146 " " 5,84 " H = 0,0186 " " 7,45 "

O = 0,0743 " " 29,80 " O = 0,0698 " " 27,91 "

N = 0,0157 " " 6,28 " N = 0,0157 " " 6,28 "

3) C = 0,1420 Gr. oder 56,80%<sub>0</sub>

H = 0,0183 " " 7,32 "

O = 0,0740 " " 29,60 "

N = 0,0157 " " 6,28 "

Die Formel  $\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N, die sich im Uebrigen vorläufig}$   
 $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$   
 $\left. \begin{array}{l} \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$

nicht weiter motiviren lässt, verlangt

C 56,34 %<sub>0</sub>

H 7,04 "

O 30,05 "

N 6,57 "

Die hier vorliegende Verbindung krystallisirt beim Erkalten ihrer siedend heiss bereiteten wässerigen Lösung in langen seideglänzenden Krystallnadeln. 100 Theile Wasser von 15—20° C. lösen davon 1,83 Theile; 100 Theile siedendes Wasser 3,45 Theile; 100 Theile Alkohol \*) von 15—20° C. lösen 1,31 Theile—; 100 Theile siedenden Alkohols 1,87 Theile. In Aether und Chloroform ist diese Substanz äusserst schwer löslich, beim Schütteln einer wässerigen Lösung mit diesen Flüssigkeiten, wandert die Verbindung nicht in die letztere über. Die Verbindung scheint geneigt zu sein mit Wasser übersättigte Lösungen zu bilden. Sie reagirt sauer, wirkt stark blasenziehend. Mit Chlorbaryum, Silbernitrat, Kupfersulfat und Bleinitrat liefert sie Niederschläge, welche stickstofffrei sind und deren Krystallform derjenigen der

\*) Hier und bei den später zu besprechenden Proben von derselben Stärke wie derselbe zur Löslichkeitsbestimmung des Kaliumsalzes benutzt wurde.

Verbindungen der hypothetischen Cantharidinsäure mit den betreffenden Basen gleichkommt. Schon oben ist darauf hingewiesen, dass die vorliegende Verbindung auf Zusatz von Salzsäure kein Cantharidin abscheidet \*). Auch wenn die mit Salzsäure versetzte Lösung mit Chloroform geschüttelt wird, entzieht letzteres kein Cantharidin. Kocht man eine heiss bereitete concentrirte Auflösung derselben in Wasser mit concentrirter Salzsäure etwa eine halbe Stunde lang, so bleibt dieselbe immer noch klar.

\*) Ich habe gehofft, dieses Verhalten gegen Ammoniak benutzen zu können, um eine neue Methode der Darstellung des Cantharidins zu gewinnen, bin aber auch hier leider bisher zu keinem günstigen Resultate gekommen. Um Anderen die Mühe zu ersparen, in dieser Richtung Versuche anzustellen, will ich die von mir gemachten Experimente kurz anführen.

1) Gröblich gepulverte Canthariden wurden mit der gleichen Menge officineller Ammoniakflüssigkeit und so viel Wasser, dass ein dünner Brei entstand, aufgekocht, dann im Wasserbade ausgetrocknet, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, die (übrigens sehr schleimige) Abkochung colirt, das Unlösliche noch einmal mit Wasser ausgezogen. Die wässerigen Auszüge wurden mit Salzsäure übersäuert, der Niederschlag, in dem ich Fett u. dergl., doch kein Cantharidin vermuthete, abfiltrirt, das Filtrat mit Kali im Ueberschuss versetzt und zur Trockne verdunstet, die hinterbliebene Salzmasse (in der ich die Kaliumverbindung der Cantharidinsäure vermuthete) wieder in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt, filtrirt, mit Aether das Cantharidin ausgeschüttelt. Es wurde ziemlich reines Cantharidin erhalten, doch nur  $\frac{1}{4}$  der Menge, die in den Canthariden wirklich vorhanden ist.

2) Gröblich gepulverte Canthariden wurden mit einem Gemisch von 1 Vol. officineller Ammoniakflüssigkeit und Alkohol von 90 Proc. ausgezogen, der Auszug durch Destillation von Weingeist befreit, die wässerige Flüssigkeit zur Trockne gebracht. Der gebliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst mit Salzsäure übersättigt, filtrirt, mit dem Filtrat wie oben verfahren. Ausbeute sehr gering.

3) Es wurde wie in 1) verfahren, aber der wässerige Auszug, der mit Ammoniakliquor eingetrockneten Canthariden, mit Schwefelsäure übersättigt, filtrirt und das Filtrat mit salpetrigsaurem Kali auf etwa 50° C. erwärmt. Nach 48stündigem Stehen in der Kälte wurde filtrirt, der Niederschlag getrocknet, gepulvert, mit Aether ausgezogen. Auch das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeute an Cantharidin war sehr gering. Dr.

Erst nach mehrwöchentlichem Stehen scheidet endlich ein solches Gemisch eine geringe Menge des vorhandenen Cantharidins unlöslich ab und dann giebt Platinchlorid im Filtrate einen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Kocht man die heissgesättigte Lösung der vorliegenden Substanz unter Zusatz von Aetzkali, so entweichen ammoniakalische Dämpfe und nach einigem Kochen, wenn die Ammoniakentwicklung nachgelassen, giebt Salzsäure einen Niederschlag von Cantharidin. Wird etwas der fraglichen Substanz mit Barytwasser in eine Glasröhre eingeschmolzen, das Gemisch im Wasserbade erhitzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der stickstofffrei ist und wahrscheinlich nur das Baryumsalz der hypothetischen Cantharidinsäure enthält. Wird in eine wässrige Lösung der fraglichen Substanz salpetrige Säure eingeleitet, so scheidet die Flüssigkeit schon nach einigen Stunden Cantharidin ab. Die vorliegende Verbindung durch längeres Erhitzen auf 110° Cels. völlig stickstofffrei zu machen, gelang nicht. Dagegen beginnt die Verbindung bei wenig höherer Temperatur sich als solche zu verflüchtigen.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass eine amidartige Verbindung vorliege. Leider haben wir bisher keine weiteren Erfahrungen über dieselbe sammeln können und es muss späteren Untersuchungen überlassen bleiben, die Constitution dieser Substanz aufzuklären. Auf die Entscheidung der Frage, ob sie die einzige amidische Substanz ist, die das Cantharidin bei Einwirkung des Ammoniaks liefern kann, konnte vorläufig ebenfalls noch nicht eingegangen werden.

In praktischer Beziehung ist die amidartige Verbindung insofern beachtenswerth, als sie einmal in einem Object einer gerichtlich chemischen Untersuchung aus vorher vorhanden gewesenem Cantharidin entstehen und dieses der Beobachtung entziehen könnte. Ich habe schon in meinem vorigen Aufsätze darauf hingewiesen und will hier nachdrücklichst hervorheben, dass falls man fürchten müsste, die amidische Verbindung sei in einem

Untersuchungsobjecte vorhanden, man durchaus die Extractionsmethode mit Kalihydrat anwenden müsse.

Die Baryumverbindung konnte leicht durch Fällung der Kaliumverbindung mit Jodbaryum dargestellt werden. Sie ist weiss, krystallinisch, im Wasser, Weingeist, Aether fast unlöslich; es war nicht möglich so deutlich ausgebildete Krystallindividuen zu erzielen, dass eine Messung mit Erfolg ausgeführt werden konnte.

Analyse I. 0,4 Gr. gaben 0,2010 Gr. Cantharidin (50,25 Procent); 0,2549 Gr. Baryumsulfat = 0,1674 Gr. Baryt (41,85 Proc.) und 0,0316 Wasser (7,90 Proc.).

Analyse II. 0,4 Gr. gaben 0,2000 Gr. Cantharidin (50,00 Proc.); 0,1604 Gr. Baryumsulfat = 0,1681 Gr. Baryt (42,02 Proc.); 0,031 Gr. (7,98 Proc.).

Die Formel  $\left. \begin{matrix} \text{H}^2 \\ (\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^2)^2 \\ \text{Ba}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^8 + \text{HO}^*)$  verlangt 52,10 Procent Cantharidin; 40,72 Proc. Baryt; 7,18 Proc. Wasser.

Die Strontiumverbindung wurde in ähnlicher Weise, wie die Baryumverbindung durch Doppelzersetzung aus Strontiumchlorid und der Kaliumverbindung gewonnen. Sie gleicht in ihrem Aeussern und den Löslichkeitsverhältnissen der Baryumverbindung.

Analyse I. 0,25 Gr. gaben Cantharidin 0,1390 Gr. (55,60 Procent); Strontian (durch Glühen des Carbonates dargestellt) 0,0650 Gr. (26,00 Proc.); Wasser 0,0460 Gr. (18,40 Proc.).

Analyse II. 0,22 Gr. gaben Cantharidin 0,1196 Gr. (54,36 Proc.); Strontian 0,0794 Gr. (36,09 Proc.); Wasser 0,0210 Gr. (9,55 Proc.).

Diese wenig mit einander stimmenden Resultate bedürfen weiterer Controle.

Die Formel  $\left. \begin{matrix} \text{H}^2 \\ (\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^2)^2 \\ \text{Sr}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^8 + \text{HO}^{**})$  hätte verlangt 59,99

---

\*)  $\text{Ba}^2 = 137,18.$

\*\*)  $\text{Sr}^2 = 87,68.$

Procent Cantharidin; 31,74 Proc. Strontian und 8,27 Procent Wasser.

Die Calciumverbindung wurde durch Doppelzer-  
setzung aus Calciumchlorid und der Kaliumverbindung  
gewonnen, Form und Löslichkeitsverhältnisse wie beim  
Baryumsalze.

Anal y se I. 0,4 Gr. gaben 0,2670 Gr. Cantharidin  
(66,75 Proc.); Kalk (durch Glühen des Oxalates dar-  
gestellt) 0,0829 Gr. (20,725 Proc.); Wasser 0,0509 Gr.  
(12,525 Proc.).

Anal y se II. 0,5790 Gr. gaben 0,3786 Gr. Cantharidin  
(65,39 Proc.); 0,1224 Gr. Kalk (21,14 Proc.); 0,0780  
Grm. Wasser (13,47 Proc.).

Die Formel  $(C^{10}H^6O^2)^2 \begin{matrix} H^2 \\ Ca^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O^8 + H^2O^{2*} \end{matrix} \right\}$  verlangt 68,05

Procent Cantharidin; 19,45 Proc. Kalk; 12,50 Proc.  
Wasser.

Elementaranalysen mit chromsaurem Bleioxyd  
angestellt (Salz bei 110° getrocknet).

0,25 Gr. gaben 0,4075 Gr. Kohlensäure u. 0,1403 Gr. Wasser

0,20 " " 0,3240 " " " 0,1150 " "

0,20 " " 0,3308 " " " 0,1100 " "

d. h.

1) C=0,1111 Gr. od. 44,44% 2) C=0,8840 Gr. od. 44,20%

H=0,0156 " " 6,24 " H=0,0127 " " 6,39 "

O= " 34,37 " O= " 34,46 "

Ca= " 14,95 " Ca= " 14,95 "

3) C=0,0902 Gr. oder 45,10%

H=0,0122 " " 6,10 "

O= " 33,85 "

Ca= " 14,95 "

Formel  $(C^{10}H^6O^2)^2 \begin{matrix} H^2 \\ Ca^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O^8 \end{matrix} \right\}$  verlangt C 44,44%  
H 5,19 "  
O 35,55 "  
Ca 14,82 "

---

\*)  $Ca^2 = 40$ .

Das Plus von Wasserstoff, welches die Analysen ergaben, übersteigt dasjenige Maass, welches man als Beobachtungsfehler gelten lassen könnte, indessen ist hier zu berücksichtigen, dass die Analysen nur mit sehr geringen Mengen ausgeführt werden konnten, bei denen allerdings schon ein sehr kleines Quantum hygroskopischer Feuchtigkeit, die von chromsaurem Bleioxyd während des Mischens angezogen worden, bedeutende Differenzen verursachen kann.

Wurde das vorher bei 110<sup>0</sup> getrocknete Calciumsalz in einem Glasrohre erhitzt, so begann zwischen 140<sup>0</sup> und 150<sup>0</sup> eine partielle Zersetzung, die sich durch einen geringen krystallinischen Anflug (unzersetztes Cantharidin) an den kälteren Theilen des Rohres kenntlich machte. Selbst als die Hitze auf 210<sup>0</sup> gesteigert wurde, war kein irgend wie riechendes Zersetzungsproduct entstanden und ebensowenig färbte sich das Calciumsalz dunkler. Auch bei 300<sup>0</sup> war kein weiteres Anzeichen eingetretener Zersetzung bemerkbar.

Eine andere Probe dieses Calciumsalzes mit überschüssigem Natronkalk erhitzt, begann erst zwischen 200<sup>0</sup> und 210<sup>0</sup> Entwicklung gasförmiger Zersetzungsproducte, deren Geruch demjenigen des Acetons nicht unähnlich war.

Eine dritte Probe wurde mit ameisensaurem Kalk erhitzt, die flüchtigen Zersetzungsproducte in wasserfreien, mit Ammoniak gesättigtem Aether geleitet. Aus der ätherischen Flüssigkeit, die anfangs milchig getrübt worden, schied sich allmählig farblose Krystalle ab, deren wässrige Lösung ammoniakalische Silbersolution schon in der Kälte reducirte, deren geringe Menge aber keine weitere Untersuchung zuließ. Wenn ich glaube, dass hier ein aldehydisches Zersetzungsproduct vorliegt, so bin ich doch weit davon entfernt zu behaupten, dass dieses das der Cantharidinsäure zukommende Aldehyd sein müsse. (Durch Einwirkung von Jodwasserstoff in zugeschmolzenen Glasröhren bei 100<sup>0</sup> wird Cantharidin durchaus nicht verändert. Ebensowenig entsteht durch Einwirkung von Na-



triumamalgam auf das Natronsalz ein Zersetzungsproduct. Auch übermangansaures Kali in alkalischer Lösung verändert das Kaliumsalz der vermeintlichen Cantharidinsäure nicht.)

Wurde die Calciumverbindung auf dem Platinblech erhitzt, so entwickelte sich ein Geruch, der am ersten mit demjenigen verglichen werden kann, welcher unter ähnlichen Umständen aus weinsaurem Kalk frei wird.

Die Magnesiumverbindung wurde durch mehrstündiges Erhitzen eines Gemenges von 1 Gr. Cantharidin, 0,25 Gr. reiner gebrannter Magnesia und 30 C.C. Wasser in zugeschmolzener Glaskugel bei 100° erhalten. Schon bei oberflächlicher Betrachtung bemerkt man nach einiger Zeit, dass eine Veränderung statt gefunden, der grössere Theil der voluminösen Magnesia ist verschwunden und an ihre Stelle sind krystallinische Massen, meist klumpenförmig zusammengeballt, getreten. Ein Theil der entstandenen Magnesiumverbindung findet sich im Wasser gelöst, der Rest des Salzes wird durch Behandlung mit frischem Wasser ebenfalls in Lösung gebracht \*); die unzersetzt gebliebene Magnesia wird abfiltrirt. Die wässrige Lösung der Magnesiumverbindung hinterlässt beim Verdunsten lange farblose nadel- und spiessförmige Krystalle. 1,4700 Gr. derselben, nachdem sie zuvor unter der Glocke der Luftpumpe ausgetrocknet waren, gaben bei 90° nichts ab, bei 100° 0,0014 Gr., bei 110° noch weitere 0,0006 Gr.; im Ganzen nur 0,002 Gr. Das Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol leichter löslich als in den siedenden Flüssigkeiten. Auch dieses Salz ist in Aether und Chloroform unlöslich zu nennen. 100 Theile Wasser von 15° bis 20° lösen 1,54 Theile, 100 Theile siedend heisses Wasser 1,16; 100 Theile kalter Alkohol von 15° bis 20° lösen 0,24 Theile, 100 Theile siedend heisser Alkohol 0,02 Theile. Die wässrige Lösung dieser Verbindung reagirt alkalisch,

---

\*) Hiernach sind meine früheren Angaben, die sich auf vorläufige Versuche Blum's beziehen, zu berichtigen.

sie wirkt blasenziehend. Schon früher wurde beobachtet, dass die Magnesiumverbindung, wenn sie mit Oel erhitzt worden, eine blasenziehende Mischung giebt. Die Magnesiumverbindung ist luftbeständig, sie wird durch Kohlensäure nicht zersetzt, erträgt das Umkristallisiren. Alkalicarbonat fallen aus der Lösung Magnesiumcarbonat, Kupfervitriol giebt neben Magnesiumsulfat einen grünlichen krystallinischen Niederschlag der entsprechenden Kupferverbindung des Cantharidins.

Analyse I. 0,5 Gr. gaben 0,3360 Gr. Cantharidin (67,20 Proc.); 0,2096 Gr. Pyrophosphat des Magnesiums = 0,0755 Gr. Magnesia (15,10 Proc.); 0,0885 Gr. Wasser (17,70 Proc.).

Analyse II. 0,3820 Gr. gaben 0,2550 Gr. Cantharidin (66,76 Proc.); 0,0580 Gr. Magnesia (15,18 Proc.); 0,0690 Gr. Wasser (18,06 Proc.).

Die Formel  $\left. \begin{matrix} \text{H}^2 \\ \text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^2 \\ \text{Mg}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^8 + 2\text{H}^2\text{O}^2 *$  verlangt 67,59

Procent Cantharidin; 13,79 Procent Magnesia; 18,62 Procent Wasser.

Die Zinkverbindung wurde analog der Magnesiumverbindung erhalten. Sie gleicht der letzteren im Ansehen, auch die Löslichkeitsverhältnisse sind denjenigen der Magnesiumverbindung analog, 100 Theile Wasser von 15 bis 20° lösen 0,41 Theile, 100 Theile siedend heisses Wasser 0,24 Theile, 100 Theile Alkohol von 15 — 20° lösen 0,12 Theile, 100 Theile siedend heisser Alkohol 0,04 Theile.

Analyse I. 0,4 Gr. gaben 0,2393 Gr. Cantharidin (59,82 Proc.); 0,1128 Gr. Zinksulfuret = 0,0342 Gr. Zinkoxyd (23,55 Proc.); 0,0665 Gr. Wasser (16,63 Procent).

Analyse II. 0,2485 Gr. gaben 0,1494 Gr. Cantharidin (60,12 Proc.); 0,0702 Gr. Zinksulfuret = 0,0586 Gr. Zinkoxyd (23,58 Proc.); 0,0405 Gr. Wasser (16,30 Procent).

---

\*)  $\text{Mg}^2 = 24$ .

Die Formel  $\left( \begin{smallmatrix} \text{H}^2 \\ \text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^2 \\ \text{Zn}^2 \end{smallmatrix} \right)^2 \left\{ \text{O}^8 + 2\text{H}^2\text{O}^2 \right\}^*$  verlangt 61,06  
 Procent Cantharidin; 22,12 Procent Zinkoxyd; 16,82  
 Procent Wasser.

Die Cadmiumverbindung ist äusserst schwer löslich im Wasser, es gelang deshalb nur unvollständig die Verbindung auf analoge Weise wie bei den vorigen Salzen darzustellen. Eine Einwirkung des Oxydhydrates auf Cantharidin bei Gegenwart von Wasser ist allerdings nachweisbar, weit besser gelangt man zum Ziel, wenn man die vorliegende Verbindung durch Präcipitation einer Lösung des Kaliumsalzes mit Jodcadmium bereitet. Der krystallinische Niederschlag bot keine Gelegenheit zu Messungen dar. Die Analysen, die mit diesem Niederschlage angestellt wurden, kann ich vorläufig nur mit Reserve mittheilen, sie ergaben:

Analyse I. 0,3 Gr. lieferten 0,1130 Gr. Cantharidin (37,66 Proc.); 0,1553 Gr. Cadmiumsulfuret = 0,1382 Gr. Cadmiumoxyd (46,07 Proc.); 0,0488 Gr. Wasser (16,27 Procent).

Analyse II. 0,3 Gr. lieferten 0,1140 Gr. Cantharidin (38,00 Proc.); 0,1530 Gr. Cadmiumsulfuret = 0,1360 Gr. Cadmiumoxyd (45,33 Proc.); 0,0500 Gr. Wasser (16,67 Procent).

Die Formel  $\left( \begin{smallmatrix} \text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^2 \\ \text{Cd}^2 \end{smallmatrix} \right)^2 \left\{ \text{O}^4 + 4\text{H}^2\text{O}^2 \right\}^{**}$  würde verlangen 37,40 Proc. Cantharidin; 48,86 Proc. Cadmiumoxyd; 13,74 Proc. Wasser. Sollte sich diese Zusammensetzung weiter bestätigen lassen, so wäre sie um so interessanter, als sie für ein Salz sprechen würde, bei dem aller Wasserstoff der hypothetischen Cantharidinsäure durch Metalle ersetzt worden. In dem Zinnsalz der

\*)  $\text{Zn}^2 = 65$ .

\*\*)  $\text{Cd}^2 = 112$ .

Milchsäure würde man ein Analogon dieser Verbindung erblicken können.

Die Berylliumverbindung in grösseren Mengen in derselben Weise wie die Magnesiumverbindung darzustellen, gelang nicht. Es wurden nur geringe Mengen des Salzes so erhalten. Auch hier trägt die geringe Löslichkeit des zu erwartenden Productes die Schuld, für die Darstellung dürfte der Weg der Fällung eines leicht löslichen Berylliumsalzes mit der Kaliumverbindung zu empfehlen sein. Die geringe Menge des Salzes, die wir nach der erstbezeichneten Methode erzielt haben, war farblos, krystallinisch; 100 Theile Wasser lösen davon etwa 0,06 Theile.

Die Aluminiumverbindung wurde durch Doppelzersetzung aus Alaun und der Kaliumverbindung bereitet. Anfangs entstand hier nur geringe Trübung, allmählig aber ein krystallinischer Niederschlag, dessen Formen deutlich ausgeprägt waren. Man erkannte sechsseitige rhombische Tafeln, deutlich entwickelt  $OP, \infty P, \infty \check{P} \infty$ . Der Winkel zwischen  $\infty P$  und  $\infty \check{P} \infty = 116^\circ$ , woraus sich die rhombische Säule mit  $52^\circ$  und  $116^\circ$  berechnet. (Ein Krystall fand sich beigemengt, welches als Rechteck erkannt wurde, mit einer abgebrochenen Ecke, an der die Messung  $135^\circ$  ergab, was auf tetragonale Formen schliessen liesse.) Die eine Analyse, zu der das Material ausreichte, lieferte ein Resultat, welches hier nicht verwerthet werden kann.

Eine Chromverbindung konnte in analoger Weise wie die des Aluminiums nicht erzielt werden. Tröpfelte man eine Lösung der Kaliumverbindung in eine kalt gesättigte Lösung von Chromalaun, so entstand an der Einfallstelle eine gelbe Färbung und Trübung, die beim Umschütteln wieder schwanden. Nach 24 Stunden hatte sich ein Sediment aus farblosen Krystallen und grünen Körnchen gebildet. Erstere waren reines Cantharidin, letztere enthielten kein Cantharidin. Es wäre möglich,

dass eine in Wasser lösliche Doppelverbindung des cantharidinsäuren Chrom (oxydes?) mit einem der Bestandtheile des Chromalauns existirt.

Eine Eisenverbindung konnte weder durch Präcipitation aus einem Oxyd- noch aus einem Oxydulsalze gewonnen werden. In beiden Fällen (Eisenaun und Eisenvitriol) fiel nur Oxydhydrat. Ein ähnliches Resultat lieferte ein Versuch mit dem Sulfat des Manganoxyduls).

Die Kobaltverbindung konnte dagegen durch Präcipitation einer Lösung des Sulfates mit der Kaliumverbindung gewonnen werden\*). Es entstand ein blassrosafarbener Niederschlag, der unter dem Mikroskop Gruppen spießiger und strahliger Krystalle zeigt. In Wasser ist die Verbindung sehr schwer löslich.

Analyse I. 0,1250 Gr. gaben 0,0690 Gr. Cantharidin (55,20 Proc.); 0,0356 Gr. Oxydul (29,20 Proc.); 0,0195 Grm. Wasser (15,60 Proc.).

Analyse II. 0,25 Gr. gaben 0,1572 Gr. Cantharidin (62,88 Procent); 0,0622 Gr. Oxydul (24,88 Procent); Wasser 0,0306 Gr. (12,24 Proc.).

Die Formel 
$$\left. \begin{array}{c} \text{H}^2 \\ (\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^2)^2 \\ \text{Co}^2 \end{array} \right\} \text{O}^8 + \text{H}^2\text{O}^{2**}, \text{ mit der nament-}$$

lich die letzte Analyse übereinstimmt, verlangt 63,89 Procent Cantharidin; 24,36 Proc. Kobaltoxydul; 11,74 Procent Wasser.

Die Nickelverbindung wurde analog der vorigen gewonnen. Sie ist blassgrün, krystallinisch, in der Form der Verbindung des Kobalts ähnelnd, doch finden sich untermischt auch tafelförmige Krystalle, die denen des Kupfersalzes gleichen. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser.

\*) Diese Verbindung sowohl, als das zur Darstellung des entsprechenden Nickelsalzes benutzte Sulfat, als die entsprechenden Eisen- und Manganverbindungen waren durch mehrmaliges Lösen im Wasser und Präcipitation mit Alkohol von etwa anhängender freier Säure befreit.

\*\*)  $\text{Co}^2 = 58,74$ .

Analyse I. 0,1400 Gr. gaben 0,0820 Gr. Cantharidin (58,57 Proc.); 0,0220 Gr. Oxydul (15,71 Proc.); 0,0360 Gr. Wasser (25,71 Proc.).

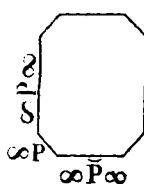
Analyse II. 0,25 Gr. gaben 0,1436 Gr. Cantharidin (57,44 Procent); 0,0621 Gr. Oxydul (24,84 Procent); 0,0443 Gr. Wasser (17,72 Proc.).

Die Formel  $(\overset{\text{H}^2}{\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^2})_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}^8 + 2 \text{H}^2\text{O}^2 * \end{array} \right\}$ , mit der die  $\text{Ni}^2$

zweite Analyse einigermassen stimmt, verlangt 60,36 Proc. Cantharidin; 23,00 Proc. Nickeloxydul; 16,63 Proc. Wasser. Woher die bedeutende Abweichung der ersten Analyse stammt, kann ich nicht erklären. Auffällig ist, dass die Menge des gefundenen Oxyduls so gross ist, als nach der zweiten Analyse zu urtheilen die Wassermenge sein müsste und umgekehrt die Menge des gefundenen Wassers so hoch als in der zweiten Analyse das Kobaltoxydul gefunden worden. Dass hier ein Beobachtungsfehler vorliege, ist wohl wahrscheinlich.

Die Kupferverbindung entsteht auf analoge Weise beim Mischen einer Lösung des Kaliumsalzes †) mit Kupfervitriolösung. Die Flüssigkeit wird sogleich trübe, allmählig wird der Niederschlag reichlicher, körnig-krystallinisch. Bei mikroskopischer Untersuchung fanden sich tafelförmige und blättchenförmige Krystalle, deren Formen an diejenigen der Harnsäure erinnerten. Die später ausgeschiedenen Krystalle waren schärfer ausgeprägt. Sie erwiesen sich als rhombische Säulen mit basischer Endfläche, durch Vorherrschen der letztern tafelförmig (vergl. Fig. I).

Fig. I. Beobachtet wurden  $\infty P$ ,  $\infty \bar{P}$ ,  $\infty \check{P}$  und



$\infty \bar{P}$ , gemessen der Winkel zwischen  $\infty P$  und  $\infty \bar{P} = 143^\circ$ , zwischen  $\infty P$  und  $\infty \check{P} = 127^\circ$ , woraus sich die rhombische Säule mit  $74$  und  $106^\circ$  berechnet. Die Krystalle sind matt grün-blau. 100 Theile Wasser von  $15$  bis  $20^\circ$  lösen  $0,05$

\*)  $\text{Ni}^2 = 58,738$ .

†) Die grössere Menge der untersuchten Verbindung wurde statt aus dieser aus der Magnesiumverbindung dargestellt.

Theile, 100 Theile siedenden Wassers 0,25 Theile dieses Kupfersalzes.

Analyse. 0,5 der Verbindung gaben 0,2940 Gr. Cantharidin (58,80 Proc.); 0,1690 Gr. Kupfersulfuret = 0,1407 Gr. Kupferoxyd (28,14 Proc.) 0,0653 Gr. Wasser (13,06 Proc.).

Die Formel  $(\overset{\text{H}^2}{\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^2})_2 \left\{ \text{O}^8 + 1 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}^2 \right\}$  \*) würde ver-  
langen 61,17 Proc. Cantharidin; 24,79 Proc. Kupferoxyd;  
14,04 Proc. Wasser.

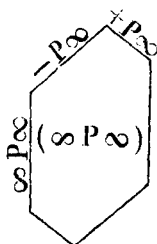
Mischt man eine Lösung von Kupferacetat mit einer Lösung des Kaliumsalzes, so entsteht, auch wenn die Lösungen völlig gesättigt waren, kein Niederschlag. Nach dem Eindampfen der Lösung schieden sich dunkelgrüne Krystalle ab, zwischen denen eingelagert amorphe blaue Körnchen waren. Ein Auslesen der letzteren war nicht durchzuführen. Wurde das Flüssigkeitsgemisch mit Salzsäure versetzt, so schieden sich keine Krystalle von Cantharidin aus; auch als die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt wurde, gab sie an diesen nur geringe Quantitäten von Cantharidin ab. Es scheint hier eine Doppelverbindung entstanden zu sein, deren eingehendes Studium um so interessanter werden könnte, als hier möglicher Weise Bedingungen vorliegen, unter denen die vermeintliche Cantharidinsäure grössere Beständigkeit, als sie für gewöhnlich hat, zeigt.

Die Bleiverbindung fällt als farbloser krystallinischer Niederschlag beim Mischen einer Lösung von Bleinitrat mit dem Kaliumsalze. Die Krystalle gehören dem monoklinischen Systeme an, man findet vorzugsweise sechsseitige Tafeln mit vorherrschendem Klinopinakoid = ( $\infty P \infty$ ). Vergl. umstehend Fig. II. Der Winkel zwischen  $\infty P \infty$  und  $-P \infty$  wurde =  $134^\circ$ , zwischen  $\infty P \infty$

---

\*)  $\text{Cu}^2 = 63,44$ .

Fig. II.



und  $+P\infty = 111^\circ$ , der Winkel zwischen  $-P\infty$  und  $+P\infty = 115^\circ$  bestimmt.

Analyse I. 0,4 Gr. gaben 0,1550 Gr. Cantharidin (38,75 Proc.); 0,2583 Gr. Bleisulfat = 0,1902 Gr. Bleioxyd (47,55 Procent) und 0,0548 Gr. Wasser (13,70 Procent).

Analyse II. 0,4 Gr. gaben 0,1520 Gr. Cantharidin (38,00 Proc.); 0,2600 Gr. Bleisulfat = 0,1914 Gr. Bleioxyd (47,85 Proc.); 0,0566 Gr. Wasser (14,15 Proc.).

Die Formel  $(C^{10}H^6O^2)_2 \left. \begin{matrix} H^2 \\ Pb^2 \end{matrix} \right\} O^8 + 3H^2O^2$  \*) verlangt 39,93

Procent Cantharidin; 45,41 Proc. Bleioxyd; 14,66 Proc. Wasser.

Eine basische Bleiverbindung wurde durch Doppelzersetzung aus  $\frac{2}{3}$  basischem Bleiacetat gewonnen; auch sie ist krystallinisch und sehr schwer löslich.

Analyse. 0,3 Gr. gaben 0,0460 Gr. Cantharidin (15,33 Procent); 0,2660 Gr. Bleisulfat = 0,1958 Gr. Bleioxyd (65,27 Proc.); Wasser 0,0582 Gr. (19,40 Proc.).

Eine Quecksilberverbindung kann durch Fällung einer Quecksilberchloridlösung mit dem Kaliumsalze gewonnen werden. Sie ist farblos, schwer löslich, besteht aus büschel- und sternförmig gruppierten Krystallnadeln, von denen einige rhombische Zuspitzung erkennen liessen.

Versetzt man eine möglichst neutrale Lösung von Quecksilberoxydulnitrat mit einer Lösung des Kaliumsalzes, so fällt ebenfalls ein farblos krystallinischer Niederschlag, der bald grau wird.

Die Silberverbindung wurde durch Präcipitation aus Silbernitrat gewonnen. Sie ist farblos, der anfangs

\*)  $Pb^2 = 206,913$ .



voluminöse Niederschlag wird später undeutlich krystallinisch. Die Verbindung ist ziemlich beständig. Auf die eine bisher angestellte Analyse, der zufolge sie nicht neutral, sondern sauer sein würde, kann ich kein Gewicht legen. (0,5 Gr. gaben 0,2815 Gr. Cantharidin; 0,2315 Gr. Chlorsilber = 0,1871 Gr. Oxyd; 0,0314 Gr. Wasser.)

Die Palladiumverbindung muss als ein recht charakteristisches Salz der vermeintlichen Cantharidinsäure bezeichnet werden, welches neben den Niederschlägen, welche durch Kobalt-, Nickel-, Kupfer und Bleisalze in Lösungen der cantharidinsäuren Salze hervorgebracht werden, für die Analyse Beachtung verdient. Versetzt man eine Lösung der Kaliumverbindung mit möglichst neutraler Lösung von Palladiumchlorür, so bemerkt man sofort eine Trübung, nach etwa 24 Stunden findet man ein äusserst reichliches Netzwerk hellgelber Krystallnadeln abgeschieden. Unter dem Mikroskop erkennt man in dem Gewirr langer haarförmiger Krystalle einzelne tafelförmige Krystallindividuen, die als rhombische Tafeln gedeutet werden müssen. Besonders entwickelt sind OP,  $\infty$  P und  $\infty$  P  $\infty$ . Der Winkel zwischen  $\infty$  P und  $\infty$  P  $\infty$  ist = 130°, woraus die rhombische Säule mit 80° und 100° folgt.

Analyse. 0,1150 Gr. liefern 0,0430 Gr. Cantharidin (37,39 Proc.); 0,0310 Gr. Palladium = 0,0357 Palladiumoxydul (31,04 Proc.) und 0,0363 Gr. Wasser (31,57 Proc.).

Die Menge des Cantharidins ist etwas zu klein gefunden für

die Formel  $\left( \begin{array}{c} \text{H}^2 \\ \text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^2 \\ \text{Pd}^2 \end{array} \right)^2 \left\{ \text{O}^8 + 6 \text{H}^2\text{O}^2 \right\}$ \*, welche 44,10

Procent Cantharidin 28,35 Proc. Palladiumoxydul und 27,55 Proc. Wasser verlangt.

Die Zinnverbindung wurde durch Fällung einer

\*) Pd<sup>2</sup> = 106,4.

Lösung der Kaliumverbindung mit Zinnchlorür dargestellt. Man muss hierbei einen Ueberschuss des letzteren vermeiden, weil der sofort entstehende Niederschlag der Zinnverbindung durch einen Ueberschuss von Zinnchlorür wieder gelöst wird. Letzteres würde die Existenz einer löslichen Doppelverbindung von Zinnchlorür mit dem cantharidinsäuren Zinnoxidoxydul wahrscheinlich machen. Die Zinnverbindung der Cantharidinsäure fällt anfangs als sehr voluminöser Niederschlag, der sich allmählig in perlmutterglänzende Tafeln umwandelt. Letztere gestatten keine Bestimmung der Krystallform.

Analyse. 0,24 Gr. gaben 0,1210 Gr. Cantharidin (50,41 Procent); 0,0915 Gr. Zinnoxid = 0,0808 Gr. Zinnoxidoxydul (33,67 Proc.); 0,0382 Gr. Wasser (15,92 Proc.).

Die Formel  $\left. \begin{array}{c} \text{H}^2 \\ (\text{C}^{10} \text{H}^6 \text{O}^2)^2 \\ \text{Sn}^2 \end{array} \right\} \text{O}^8 + 5 \text{HO}^*)$  verlangt 50,13

Procent Cantharidin, 33,75 Proc. Zinnoxidoxydul und 15,12 Procent Wasser.

Eine Wismuthverbindung wurde in geringer Menge erhalten, als Cantharidin mit Wismuthoxydhydrat und Wasser im zugeschmolzenen Glasrohr 3 Tage lang bei 100° erhitzt worden. Das ungebundene Cantharidin wurde später durch Chloroform vollständig fortgenommen. Unter dem Mikroskop erwies sich die aus der Glasröhre entleerte Masse als ein Gemenge amorpher Hydrates und des Wismuthsalze das in achtseitigen rhombischen Tafeln mit  $\text{OP}$ ,  $\infty \text{P}$ ,  $\infty \text{P} \infty$  und  $\infty \text{P} \infty$  vertreten war. Die stark mit einander differirenden Messungen würden annähernd auf die rhombische Säule von 60 und 120° schliessen lassen. Die Behandlung mit Salzsäure und Chloroform lieferten das gebunden gewesene Cantharidin.

---

\*)  $\text{Sn}^2 = 116$ .